Umsetzungen von Borfluorid mit anorganischen Substanzen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Werner Bruns
aus Parchim i. M.

Tag der Promotion: 29. Februar 1940.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Dezember 1939.

1940

Druckerei wissenschaftlicher Werke Konrad Triltsch
Würzburg-Aumühle

N 107

Referenten: Herr Prof. Dr. Baumgarten

Herr Prof. Dr. Tiede

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Victimis Nostris Ultoris!

Ausgangspunkt der Untersuchungen war die Beobachtung, daß beim Überleiten von Borfluorid über Bortrioxyd bei höheren Temperaturen sich dieses verflüchtigt und in der Kälte wieder als festes fluorhaltiges Produkt abscheidet. Ähnliche Beobachtungen hatte vor einiger Zeit O. Ruff (1) bei Versuchen gemacht, Borfluorid von beigemischtem Siliciumtetrafluorid dadurch zu befreien, daß das Gasgemisch über geschmolzenes Bortrioxyd geleitet und so Siliciumtetrafluorid zu Borfluorid und Siliciumdioxyd umgesetzt wird. Das Borfluorid führt dabei erhebliche Mengen Bortrioxyd zu kälteren Stellen des Reaktionsrohres. Ruff rechnete mit der Möglichkeit, daß sich intermediär eine in der Hitze beständige Verbindung $B_2O_3 \cdot BF_3$ bildet, die beim Erkalten in ihre Bestandteile zerfällt. Eine Klärung der hier vorliegenden Verhältnisse herbeizuführen, ist von Ruff nicht versucht worden.

Eine solche Klärung zu bringen, war nun eines der Ziele vorliegender Arbeit. Über die Ergebnisse der hierzu unternommenen Untersuchungen soll zunächst berichtet werden.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548011_0125

Umsetzung von Borflurid mit Bortrioxyd.

Um zu beweisen, daß wirklich Borfluorid Träger der Reaktion ist und nicht etwa durch Feuchtigkeitsspuren gebildete Flußsäure beziehungsweise eine Oxyfluorborsäure Anlaß einer Umsetzung sind, wurde Borfluorid verschiedener Darstellungsverfahren angewendet und die Flüchtigkeit des Bortrioxyds quantitativ verfolgt.

Die Apparatur für diese Untersuchungen bestand in einem Borfluoridentwicklungskolben, einem mit Bortrioxyd, Glaswolle und Natriumfluorid gefüllten U-Rohr zur Bindung mitübergehender Flußsäure, einem Reaktionsrohr aus Glas oder Platin mit elektrischer Außenheizung und einem Gasableitungsrohr. Das zur Reaktion verwendete Bortrioxyd wurde vorher im Platinschiffchen geschmolzen, um es möglichst wasserfrei zu erhalten. Die Umsetzungstemperatur betrug am Anfang 400°, später 300°. Vor jeder Borfluoridentwicklung wurde die Apparatur durch Durchleiten von trockener Luft bei der Umsetzungstemperatur von der noch anhaftenden Wasserhaut befreit. Die Verdrängung des Borfluorids nach beendeter Entwicklung erfolgte auf die gleiche Weise.

Die immer noch bequemste Herstellung von Borfluorid ist die von Schiff (2) aus Kaliumborfluorid, Bortrioxyd und konzentrierter Schwefelsäure. Es entsteht hierbei ein sehr reines Borfluorid, wie durch Analyse, die bisher noch nicht ausgeführt worden zu sein scheint, nachgewiesen werden konnte. Außer nach Schiff wurde Borfluorid auch nach W. Hellriegel (3) durch Schmelzen eines Gemisches von Kaliumborfluorid und Bortrioxyd entwickelt.

Zur Kontrolle wurde gelegentlich das durch thermische Zersetzung von intensiv getrocknetem, völlig wasserfreiem Phenyldiazoniumborfluorid nach G. Balz und G. Schiemann (4) entstehende sehr reine Borfluorid verwendet. Das sich hierbei noch bildende Fluorbenzol wurde durch Kondensation im Kühlbad von —40° zurückgehalten.

Ganz gleich, nach welchem Verfahren Borfluorid hergestellt wurde, immer zeigte es sich, daß das im Platinschiffchen befindliche Bortrioxyd unter ungefähr gleichen Bedingungen ungefähr um den gleichen Betrag abnahm. Bei Zimmertemperatur erfolgte bei der Ein-

wirkung von Borfluorid auf Bortrioxyd keinerlei Abnahme, bei 100° wurde sie schon merklich und steigerte sich dann mit zunehmender Temperatur. Da die Reaktionsgeschwindigkeit auch von der Oberfläche des Bortrioxyds abhängig ist, so wurde auch an Stelle des kompakten im Platinschiffchen geschmolzenen das durch Entwässerung von Borsäure bei 200° im Wasserstrahlvakuum hergestellte sehr fein verteilte, besonders reaktionsfähige Oxyd verwendet (5). Auch hier fand bei Zimmertemperatur keine Einwirkung statt, wohingegen bei 300° das Bortrioxyd sich quantitativ verflüchtigte. Es hinterblieb lediglich ein kleiner Rest (etwa 1%) organischer Verunreinigungen, die stets in der käuflichen Borsäure enthalten sind (6).

Damit kann als erwiesen angesehen werden, daß Bortrioxyd unter Bildung einer Verbindung mit Borfluorid bei höheren Temperaturen flüchtig geht; denn dem Einwand, daß Wasserspuren irgendwie eine Umsetzung hervorrufen könnten, widersprechen einmal die verschiedene Abnahme an Bortrioxyd bei verschiedenen Temperaturen, und außerdem die Tatsache, daß aus Phenyldiazoniumborfluorid hergestelltes, völlig wasserfreies Borfluorid ja dieselben Umsetzungen bewirkt.

Die entstehende flüchtige Verbindung ist, wie schon erwähnt, nur bei höherer Temperatur beständig. Kommt sie mit nicht beheizten Stellen des Reaktionsrohres in Berührung, so scheidet sich ein farbloser Stoff ab, der sehr feuchtigkeitsempfindlich ist. Bei den diesbezüglichen Versuchen wurde, da bei den benutzten höheren Temperaturen Glas mit Borfluorid reagiert, als Reaktionsrohr ein Platinrohr verwendet. Dessen Gasableitungsrohr war mit einer Kühlkerze (siehe Abbildung im experimentellen Teil) versehen, über die ein dicht anliegendes, dünnwandiges Reagensglas gezogen wurde. Hierauf schlug sich nun die Verbindung zum größten Teil nieder.

Die so erhaltene Verbindung geht für sich in der Hitze nicht wieder flüchtig. Sie ist aber nicht, wie R u f f vermutete, wieder Bortrioxyd, sondern eine Verbindung wechselnder Zusammensetzung, aufgebaut aus Bortrioxyd und Borfluorid. Es wurden Substanzen erhalten, deren Borfluorid-Bortrioxyd-Gehalt sich zwischen 23% und 34% bezw. 66% und 77% bewegte, deren Zusammensetzung also etwa zwischen $3\,B_2O_3 \cdot BF_3$ und $2\,B_2O_3 \cdot BF_3$ lag. Setzt man die Produkte in einer Trockenpistole bei 300° dem Wasserstrahlvakuum aus, so geben sie unter Aufblähen Borfluorid ab. Der Rückstand ist nach Analyse Bortrioxyd. Eine kleine Menge Bortrioxyd wird dabei übrigens in einer Sekundärreaktion mit Borfluorid wieder verflüchtigt. Ein $1^1/_2$stündiges Verweilen der Substanz in der Trockenpistole im

Wasserstrahlvakuum bei gewöhnlicher Temperatur erbrachte dagegen keine Gewichtsabnahme. Diese Tatsache in Verbindung mit der schon geschilderten, daß Bortrioxyd mit sehr großer Oberfläche bei Zimmertemperatur im Borfluoridstrom keinerlei Veränderung erleidet, also auch kein Borfluorid adsorbiert, beweisen, daß es sich bei den aus der flüchtigen B_2O_3-BF_3-Verbindung in der Kälte sich abscheidenden Stoffen trotz ihrer wechselnden Zusammensetzung um echte Verbindungen handelt und nicht um Bortrioxyd, dem Borfluorid nur adsorptiv anhaftet.

Röntgenaufnahmen der fraglichen Substanzen zeigen keine Interferenzen. Sie sind also amorph. Der amorphe Charakter der Stoffe ändert sich aber, wenn sie der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt werden. Die dann erhaltenen Debyeogramme zeigen Linien, wie sie der Metaborsäure eigen sind. Die Verbindungen nehmen also schon an der Luft Feuchtigkeit auf und bilden dabei Metaborsäure.

Der Übergang der sich in der Hitze aus Bortrioxyd und Borfluorid bildenden flüchtigen Verbindung in die farblose, feste, aus den gleichen Komponenten aufgebaute Substanz in der Kälte ist nicht reversibel. Daher können die beiden Stoffe auch nicht den gleichen Molekülbau besitzen. Da sich nun die flüchtige Verbindung nicht isolieren oder in andere definierte Stoffe überführen ließ, so sollten Anhaltspunkte über ihre Zusammensetzung durch das Studium ihrer Bildungsreaktion aus Bortrioxyd und Borfluorid gewonnen werden, und zwar durch Beobachtung der hier vorliegenden Volumenverhältnisse. Dazu wurde eine kleine Menge Bortrioxyd mit einem großen Borfluoridüberschuß bei verschiedenen Temperaturen — 259° und 340° — in einem Quarzgefäß umgesetzt und die hierbei eintretende Volumenänderung an einer mit dem Quarzgefäß verbundenen Gasbürette gemessen. Umgesetzt wurden etwa 10—20 mg sehr fein verteilten Bortrioxyds, das an einem Platindrahtgeflecht haftete. Nach 1—2 Stunden war die Reaktion beendet, d. h. das Bortrioxyd am Platindraht war verschwunden. Drei Versuche bei einer Temperatur von 259° wurden hierüber angestellt; alle hatten das gleiche Ergebnis: Das Volumen blieb konstant. Auch bei der höheren Temperatur von 340° war das Ergebnis das gleiche.

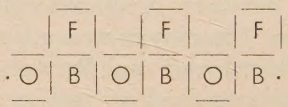
Eine Volumenänderung bei der Reaktion von Bortrioxyd mit Borfluorid erfolgt also nicht, unabhängig von der gewählten Versuchstemperatur und der Größe der Bortrioxydeinwage. Das bedeutet, daß in ein Molekül der sich bildenden flüchtigen Verbindung nur ein Molekül Borfluorid eintritt, wohingegen die Zahl der am Aufbau beteiligten Bortrioxydmoleküle ein oder ein Vielfaches davon betra-

gen kann. Die größte Wahrscheinlichkeit hat der Fall, daß ein Molekül Borfluorid mit einem Molekül Bortrioxyd im Sinne der Bruttogleichung: $B_2O_3 + BF_3 = B_3O_3F_3$ reagiert. Eine Verbindung wie das hiernach entstehende $B_3O_3F_3$ kann man sich einmal vorstellen als ein Anlagerungsprodukt von Borfluorid an ein Sauerstoffatom des Boroxyds unter Ausbildung einer Betainstruktur:

$$O = B - O - B = O + BF_3 \rightarrow O = B - O - B - \overset{+}{O} - \overline{BF_3},$$

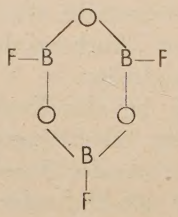
wie sie z. B. auch das Ammoniak-Borfluorid-Additionsprodukt, $\overset{+}{N}H_3 \cdot \overline{BF_3}$, aufweist. Substanzen dieser Konstitution sind aber in der Hitze weniger beständig als in der Kälte, so daß man schon auf Grund der chemischen Eigenschaften diesen Aufbau ausschließen muß. Zudem dürfte eine Verbindung dieser Art noch ein weiteres Molekül Borfluorid aufnehmen können.

Eine zweite Möglichkeit ist die, daß primär das bisher unbekannte Boroxyfluorid, BOF, entsteht und daß dieses sich dann polymerisiert. Tatsächlich lassen sich alle beobachteten Erscheinungen durch ein primäres Boroxyfluorid erklären. Handelt es sich aber um eine kettenförmige Ausbildung (in der Elektronenschreibweise *)):



so ist nicht einzusehen, weshalb die Polymerisation bei dem primären Produkt Halt machen sollte. Es müßten sich vielmehr auch noch längere (oder auch kürzere) Ketten ausbilden können, was bei Variation der Temperatur eine Volumenänderung bedeuten würde.

Die größte Wahrscheinlichkeit hat daher auch nicht eine ketten-, sondern eine ringförmige Struktur, die mit den chemischen Eigenschaften am besten in Einklang steht:

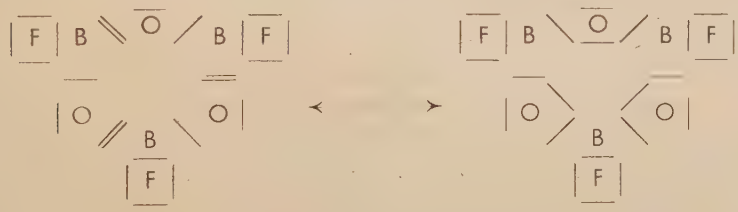


*) Bei dieser Schreibweise (nach Baumgarten (7)) steht ein Strich für ein Elektronenpaar.

Die Ausbildung eines Sechsringsystems ist in der anorganischen Chemie häufig. Wir haben diese Struktur, um nur ein Beispiel zu nennen, in der Silikatchemie sehr ausgeprägt. Aber auch beim Bor finden wir sie in anderen Verbindungen. Borstickstoff gleicht in seinem Aufbau dem Graphit. Dann ist für das „anorganische Benzol", $B_3N_3H_6$, das unter geeigneten Bedingungen aus Diboran und Ammoniak dargestellt werden kann, die Sechsringstruktur bewiesen worden (8).

Die Bildungstendenz für ein in dieser Weise symmetrisch gebautes Molekül, wie es das in der vorliegenden Arbeit gefundene mutmaßliche trimäre Boroxyfluorid darstellt, wird verhältnismäßig groß sein, so daß die starken Bindungskräfte, wie sie im Bortrioxyd anzunehmen sind, in der Reaktion mit Borfluorid bei erhöhter Temperatur überwunden werden können. Auch die Flüchtigkeit der Verbindung ist mit dieser Formel, in der nur Atombindungen vorkommen, vereinbar. Ferner steht sie keineswegs im Widerspruch zu der gefundenen geringen Beständigkeit der Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur. Bei dieser Temperatur überwiegen eben die starken Bindungskräfte, wie sie im sicherlich hochpolymeren Bortrioxyd vorliegen. Es kommt unter Herausspaltung von Borfluorid zur Ausbildung der Bortrioxydstruktur, wobei ein Teil des Borfluorids entweder als solches oder vielleicht auch als Boroxyfluorid, BOF, eingebaut wird.

Der Verbindung kommen in der Elektronenschreibweise zwei Strukturen zu, die einander mesomer sind, nämlich mit einem Elektronenoktett und mit einem Elektronensextett des Bors:



Ein Versuch, bei noch höheren Temperaturen möglicherweise zu einem monomeren Borylfluorid zu kommen, konnte wegen apparativer Schwierigkeiten nicht durchgeführt werden, da dann auch Quarz mit Borfluorid reagiert.

Umsetzung von Borfluorid mit Aluminiumoxyd.

Wegen der Beziehung des Bors zu Aluminium und Silicium im periodischen System wurde auch das Verhalten der Oxyde dieser Ele-

mente gegenüber Borfluorid untersucht. Aluminiumoxyd reagiert in der Hitze mit Borfluorid unter Bildung von Aluminiumfluorid und Bortrioxyd, wobei letzteres bei den Reaktionstemperaturen sich weiter mit Borfluorid zum flüchtigen Boroxyfluorid umsetzt. Gepulverter Korund zeigt im Platinschiffchen bei ungefähr 450° im Borfluoridstrom eine Gewichtszunahme, die durch einfaches Erhitzen an der Luft wieder rückgängig gemacht werden kann. Das erklärt sich in der Weise, daß bei der Reaktion mit Borfluorid Aluminiumfluorid entsteht und dieses dann beim Glühen an der Luft durch die Feuchtigkeit wieder Aluminiumoxyd zurückbildet (9). Die Umsetzung von Korund mit Borfluorid verläuft ziemlich träge, so daß ein Teil des Korunds unumgesetzt bleibt.

Der Versuch, quantitative Umsetzung in Aluminiumflorid zu erreichen, gelang, sofern man Korund anwendet, auch bei mehrfachen Versuchen nicht. Das Reaktionsprodukt ist also, auch ausweislich der Röntgenaufnahmen, ein Gemisch aus Aluminiumoxyd und -fluorid. Bor ist in dem Produkt nicht enthalten.

Die Umsetzung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{lll} (1) & 2\,BF_3 + Al_2O_3 = 2\,AlF_3 + B_2O_3 \\ (2) & B_2O_3 + BF_3 = (BOF)_3 \\ \hline & 3\,BF_3 + Al_2O_3 = 2\,AlF_3 + (BOF)_3. \end{array}$$

Das Boroxyfluorid wurde wieder an der Kühlkerze zersetzt und die entstandene Verbindung analysiert. Sie enthielt keine Elemente außer Bor, Fluor und Sauerstoff.

Die eben beschriebene Reaktion ist umkehrbar. Es besteht also das Gleichgewicht:

$$Al_2O_3 + 2\,BF_3 \rightleftarrows 2\,AlF_3 + B_2O_3.$$

Es ist daher möglich, aus einem Gemisch von Aluminiumfluorid und Bortrioxyd Borfluorid zu entwickeln. Einen quantitativen Umsatz zu erzielen, ist außerordentlich schwer, weil ja das Borfluorid sekundär wieder mit noch nicht umgesetztem Bortrioxyd reagiert und dieses wegführt. Aus einem Gemisch von 2 Mol. Aluminiumfluorid und einem Mol. Bortrioxyd wurde beim Erhitzen im Platinschiffchen ein Umsetzungsprodukt erhalten, das noch beträchtliche Mengen Bortrioxyd, höchstwahrscheinlich als Aluminiumborat, aber kein Aluminiumfluorid enthielt. Röntgenaufnahmen dieser Substanz ergaben nämlich neben sämtlichen Korundlinien weitere Interferenzen. Doch war Fluor mittels Zirkon-Alizarin-Reagens nicht nachzuweisen; auch zeigten die Reaktionsprodukte beim Glühen an der Luft

keine weitere Abnahme. Aluminiumfluorid war also nicht im Gemisch vorhanden. Diese vermutliche Bildung von Aluminiumborat erklärt sich wohl in folgender Weise: Bortrioxyd enthält stets etwas Wasser, das einen Teil des Aluminiumfluorids sofort hydrolysieren kann, und das Aluminiumoxyd reagiert dann mit dem nunmehr im Überschuß vorhandenen Bortrioxyd unter Boratbildung. Bei genügender Menge angewendeten Fluorids wurde daher auch kein Aluminiumborat gebildet, sondern das erwartete Gemisch von Fluorid und Oxyd erhalten. Debye-Scherrer-Aufnahmen von Umsetzungsprodukten aus Bortrioxyd und Aluminiumfluorid, wobei letzteres im Überschuß angewendet wurde, zeigten, nachdem die Reaktionsprodukte noch an der Luft geglüht worden waren, nur Linien des Korunds.

Umsetzung von Borfluorid mit Kieselsäure und Silikaten.

Siliciumdioxyd reagiert unter den gleichen Bedingungen wie bei dem Aluminiumoxyd mit Borfluorid unter Bildung von Siliciumtetrafluorid. Das bei dieser Umsetzung wieder entstehende Bortrioxyd geht ebenfalls flüchtig.

$$3\,SiO_2 + 6\,BF_3 = 3\,SiF_4 + 2(BOF)_3.$$

So konnten bei 450° 110,5 mg Quarzpulver fast vollkommen verflüchtigt werden. Ein Rückstand von 2,2 mg wurde als Verunreinigung erkannt. Das verwendete Quarzpulver enthielt ausweislich einer Analyse 1,4% Verunreinigung, nämlich Eisen und Calicum.

Aber nicht nur Siliciumdioxyd, auch gebundene Kieselsäure in Silikaten reagiert bei entsprechenden Temperaturen mit Borfluorid. Es wird das Säureanhydrid verdrängt, eben weil es in das flüchtige Siliciumtetrafluorid übergeführt wird.

An einfachen Silikaten wurden Enstatit, $MgSiO_3$, und Wollastonit, $CaSiO_3$, untersucht. Die Umsetzungsprodukte waren Magnesium- bezw. Calciumfluorid, da die Kieselsäure als Silicumtetrafluorid verflüchtigt wird. Die Erdalkalien bildeten die entsprechenden Fluoride.

$$Ca(Mg)SiO_3 + 3\,BF_3 = SiF_4 + Ca(Mg)F_2 + (BOF)_3$$

Aluminiumsilikate reagieren, wie an geglühtem Kaolin, $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$, und an Sillimanit, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, festgestellt wurde, wie Gemische aus Aluminiumoxyd und Kieselsäure.

$$3(Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2) + 21\,BF_3 = 6\,AlF_3 + 6\,SiF_4 + 7(BOF)_3.$$

Nach dieser Methode konnten ebenfalls alkalihaltige Aluminiumsilikate, wie Kalifeldspat, $KAlSi_3O_8$, Oligoklas, $NaAlSi_3O_8 \cdot CaAl_2Si_2O_8$, und Muscovit, $KAl_2[(Si_3Al)O_{10}](OH)_2$ aufgeschlossen werden. Auch hier das gleiche Bild: Kieselsäure gibt Silicumtetrafluorid, Aluminiumoxyd bildet Aluminiumfluorid, die Alkalien die entsprechenden Borfluoride, bei noch höheren Temperaturen Fluoride, die Erdalkalien-Fluoride.

$$6(KAlSi_3O_8) + 54\,BF_3 = 18\,SiF_4 + 6\,AlF_3 + 6\,KBF_4 + 16(BOF)_3$$

bzw. bei Temperaturen über 500°:

$$6(KAlSi_3O_8) + 48\,BF_3 = 18\,SiF_4 + 6\,KAlF_4 + 16\,(BOF)_3.$$

Eisen, das in den verwendeten Mineralien stets als Verunreinigung enthalten war, reagierte, wie auch in einem Kontrollversuch durch Überleiten von Borfluorid über reines Eisenoxyd bei 450° festgestellt wurde, nicht.

Im Falle des Kalifeldspates wurde von der bei der Umsetzung bei 450° entstandenen und danach geglühten Verbindung eine Röntgenaufnahme gemacht. Die gefundenen Linien waren aber weder dem Aluminiumoxyd, noch dem Aluminiumfluorid, noch einem Gitter vom Typus des NH_4AlF_4 zuzuordnen. Da nach Untersuchungen von Brosset (10) gerade beim $KAlF_4$ keine klaren Verhältnisse herrschen, sondern mindestens fünf verschiedene Diagramme des Systems K-Al-F vorkommen, kann es sich wohl hier um eine dieser Kristallformen handeln.

Die oben beschriebenen Versuche legten den Gedanken nahe, aluminiumhaltige Substanzen mittels Borfluorid zur Gewinnung von Aluminiummaterialien für die Aluminiumherstellung aufzuschließen. Ein geglühter Ton von ungefähr 32% Al_2O_3, 60% SiO_2, 3% Fe_2O_3 und 3% TiO_2 wurde nach beschriebener Methode behandelt. Aluminiumfluorid und Eisenoxyd waren Reaktionsprodukte. Da nun Aluminiumfluorid in konzentrierter Salzsäure praktisch unlöslich ist, so gelingt es, durch Behandeln mit heißer konzentrierter Salzsäure das Eisenoxyd herauszulösen, und man erhält auf diese Weise Aluminiumfluorid in reiner Form.

Das im Ausgangsmaterial enthaltene Titandioxyd setzte sich, wenn auch langsam, nach:

$$3\,TiO_2 + 6\,BF_3 = 3\,TiF_4 + 2\,(BOF)_3$$

zu Titantetrafluorid um und schied sich zusammen mit den Zersetzungsprodukten des Boroxyfluorides an kalten Stellen des Reaktionsrohres (Kühlkerze) ab. Dieses Verhalten von TiO_2 wurde auch bei reinem Titandioxyd bestätigt gefunden.

Das Verfahren, aluminiumhaltige Silikate mit Borfluorid zum Zwecke der Herstellung für die Aluminiumgewinnung verwendbarer Ausgangsmaterialien aufzuschließen, hat gegenüber den bisher bekannten manchen Vorzug. U. a. läßt es sich zu einem Kreisprozeß ausbilden: Als Umsetzungsprodukte treten neben Aluminiumfluorid noch Siliciumtetrafluorid und die durch Zersetzung in der Kälte aus dem Boroxyfluorid entstehende Verbindung auf. Letztere hinterläßt beim Erhitzen Bortrioxyd unter Abgabe von Borfluorid, das in den Prozeß zurückgeführt werden kann, und Siliciumtetrafluorid vermag, wie bekannt (1), bei Rotglut mit Bortrioxyd auch wieder Borfluorid zu bilden.

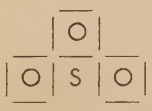
Ist das aufzuschließende aluminiumhaltige Silikat alkalihaltig, so entsteht zunächst neben Aluminiumfluorid Alkaliborfluorid, das aber bei Temperaturen über 500° sein Borfluorid leicht wieder abgibt, so daß Aluminium-Alkali-Doppelfluoride gebildet werden.

Man kann übrigens auch, falls Aluminiumfluorid nicht als solches zur Aluminiumgewinnung eingesetzt werden soll, dieses mit Bortrioxyd umsetzen und so reines Aluminiumoxyd gewinnen.

Umsetzung von Borfluorid mit Metaboraten, Karbonaten und Nitraten.

Da aus Silikaten Kieselsäure durch Borfluorid zu verdrängen ist, so war zu erwarten, daß Borfluorid auch andere Säureanhydride verdrängt, vor allem solche, die selbst oder in Verbindung mit Borfluorid flüchtig sind. Das ist tatsächlich der Fall.

Borfluorid reagiert hier wie Schwefeltrioxyd. So gibt z. B. Schwefeltrioxyd mit Natriumkarbonat bei 40° Natriumpyrosulfat (11). Wie früher schon von T r a u b e (12) und später von B a u m g a r t e n (13) gezeigt werden konnte, lagert sich Schwefeltrioxyd an die verschiedensten anorganischen Verbindungen an oder setzt sich mit ihnen um. Diese seine Reaktionsfähigkeit hat ihre Ursache in der besonderen Elektronenkonfiguration des Schwefeltrioxydes. Es hat nach der Elektronentheorie ein Sextett, daher eine Valenzlücke (14):



und ist bestrebt, zur Auffüllung zum Oktett sich an ein einsames Elektronenpaar eines Atomes einer anderen Verbindung anzulagern.

Ganz den gleichen Elektronenaufbau wie das Schwefeltrioxyd zeigt Borfluorid:

Auch das Bor hat hier ein Elektronensextett, das zur Achterschale ergänzt werden kann. Man sollte deshalb erwarten, daß die den Anlagerungsverbindungen des Schwefeltrioxydes entsprechenden auch von Borfluorid gebildet werden können. Das ist auch, wennschon in dem Schwefeltrioxyd gegenüber abgeschwächten Maße der Fall. So gibt Borfluorid mit Sulfaten den Pyrosulfaten entsprechende Borfluoridanlagerungsprodukte (15). Und ganz ähnlich, wie Schwefeltrioxyd aus Salzen bestimmter Mineralsäuren das Säureanhydrid verdrängt und sich an seine Stelle setzt (vergl. die schon erwähnte Reaktion mit Natriumkarbonat), wobei wohl intermediär Schwefeltrioxyd-Additionsprodukte gebildet werden (13), vermag Borfluorid zu reagieren.

So kommt es bei der Einwirkung von Borfluorid auf Kaliummetaborat z. B. bei 450° nicht zur Bildung von Anlagerungsprodukten nach Art der Alkalisulfat-Borfluoride, sondern Bortrioxyd wird in Freiheit gesetzt und an seine Stelle tritt Borfluorid:

$$2\,KBO_2 + BF_3 = K_2OBF_3 + B_2O_3.$$

Das ist eine ähnliche Reaktion, wie sie bei der Verdrängung von Phosphorpentoxyd aus den Phosphaten oder von Kohlendioxyd aus den Karbonaten durch Schwefeltrioxyd aufgefunden wurde (11). Da Bortrioxyd mit Borfluorid flüchtig geht, sollte als Endprodukt die Verbindung K_2OBF_3 entstehen. Tatsächlich erhält man aber Kaliumborfluorid, und zwar in einer Ausbeute, die einer quantitativen Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$3\,KBO_2 + 6\,BF_3 = 3\,KBF_4 + 2(BOF)_3$$

entspricht. Man wird daher annehmen müssen, daß die Verbindung K_2OBF_3 unbeständig ist — sie ist bisher auch nicht bekannt — und sich mit Borfluorid sofort nach dem Schema:

$$3\,K_2OBF_3 + 6\,BF_3 = 6\,KBF_4 + (BOF)_3$$

in Kaliumborfluorid und flüchtiges Boroxyfluorid umsetzt.

Genau die gleiche Reaktion zeigen auch Kaliumnitrat und Kaliumkarbonat, die ebenfalls bei der Behandlung quantitativ

Kaliumborfluorid hinterlassen. Die entsprechenden Säureanhydride und das bei der Reaktion entstandene Boroxyfluorid entweichen.

$$6\,KNO_3 + 9\,BF_3 = 6\,KBF_4 + (BOF)_3 + 3\,N_2O_5(2\,NO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2)$$
$$2\,K_2CO_3 + 9\,BF_3 = 6\,KBF_4 + (BOF)_3 + 3\,CO_2.$$

Verfolgt man diese Reaktion in der Reihe der Erdalkalien, so kommt man zu den entsprechenden Fluoriden. Magnesiumkarbonat, Magnesiumoxyd, Calciumkarbonat und Calciumoxyd wurden untersucht. Die Versuchstemperatur betrug auch hier 450°, war also so hoch, daß Erdalkaliborfluoride bereits unter Borfluoridentwicklung zerfallen. Die Reaktionen verliefen nach den Gleichungen:

$$3\,Ca(Mg)CO_3 + 3\,BF_3 = 3\,Ca(Mg)\,F_2 + (BOF)_3 + 3\,CO_2$$
$$3\,Ca(Mg)\,O + 3\,BF_3 = 3\,Ca(Mg)F_2 + (BOF)_3.$$

Calciumoxyd war am schwersten angreifbar. Man kann den Grund dafür vielleicht im gröberen Verteilungszustand oder dergleichen sehen, wodurch dem Borfluorid der Weg zu den noch nicht in Reaktion getretenen Oxydteilen erschwert wird.

Eine Mittelstellung zwischen den Salzen der Alkalien und denen der Erdalkalien nehmen, wie man es auch auf Grund der Stellung im periodischen System erwarten muß, Lithiumsalze ein. Lithiumkarbonat gibt bei 450° nicht quantitativ Fluoborat. Es resultiert ein Gemisch von 96,2% Lithiumborfluorid und 3,8% Lithiumfluorid. Erhitzt man dieses Gemisch auf höhere Temperatur, so hinterbleibt Lithiumfluorid.

Umsetzung von Borfluorid mit Phosphorpentoxyd, Jodpentoxyd, Jod und Phosphortrichlorid.

Wegen der oben beschriebenen Ähnlichkeit des Borfluorids im Elektronenaufbau mit Schwefeltrioxyd wurde in dieser Arbeit weiter die Einwirkung von Borfluorid auf nicht salzartige anorganische Verbindungen untersucht, die mit Schwefeltrioxyd reagieren.

Da Phosphorpentoxyd mit Schwefeltrioxyd eine Additionsverbindung bildet, die schon bei +30° das gesamte Schwefeltrioxyd wieder abgibt (16), scheint es in Anbetracht der geringeren Reaktionsfähigkeit von Borfluorid nicht verwunderlich, wenn mit Borfluorid weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei höherer eine Reaktion eintritt. Das Pentoxyd fängt lediglich an, schon unterhalb des Sublimationspunktes im Borfluoridstrom zu sublimieren, was es aber auch im trockenen Luftstrom bei denselben Temperaturen im gleichen Maße tut.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Jodpentoxyd, mit dem wohl Schwefeltrioxyd (17), aber nicht, wie hier gezeigt werden konnte, Borfluorid Anlagerungsverbindungen bildet.

Auch elementares Jod, von dem ebenfalls SO_3-Verbindungen bekannt sind (18), reagiert weder in festem Zustand bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, noch in Lösung.

Dagegen bilden Phorsphortrichlorid und Borfluorid glatt eine Anlagerungsverbindung. Die hierzu nötige Temperatur liegt unterhalb von —12°; bei —6° beginnt die Substanz bereits sich in ihre Komponenten zu zersetzen. Phosphortrichlorid reagiert mit Borfluorid, wie zu erwarten war, im Molverhältnis 1 : 1 :

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den von Wiberg (19) angestellten Überlegungen anläßlich seiner Untersuchungen zur Frage der Existenz von Borhalogenid-Additionsverbindungen anormaler Zusammensetzung.

Das bei den Untersuchungen verwandte Borfluorid wurde meist nach dem Schiff schen Verfahren (2) in einem im Sandbad erhitzten Gasentwicklungs-Glaskolben aus einem Gemisch von z. B. 4 g Bortrioxyd, 36 g Kaliumborfluorid und 150 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure entwickelt. Um etwa mitentwickelten Fluorwasserstoff zu entfernen, durchstrich das Borfluorid, bevor es zur Reaktion kam, ein U-Rohr, das mit gepulvertem Bortrioxyd bestreute Glaswolle und Natriumfluorid in abwechselnden Schichten enthielt und das in einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wurde. Sämtliche Verbindungen der Teile untereinander in den benutzten Versuchsanordnungen bestanden aus Normal-Glasschliffen. Die Reinheit des so erhaltenen Borfluorids wurde durch Analyse geprüft. Hierzu absorbierte man in einem mit der Entwicklungsapparatur durch Glasschliff verbundenen Kaliapparat, wie er in der organischen Elementaranalyse benutzt wird, der aber im vorliegenden Fall mit 10%iger Natronlauge beschickt wurde, eine gewogene Menge Borfluorid (1,8211 g), füllte den Inhalt auf 500 ccm auf und bestimmte in je 20 ccm Fluor als Calciumfluorid *) (20) (gef. 0,1246 g und 0,1254 g CaF_2) und Bor (21) (gef. 9,56 ccm Barytlauge (1 ccm äquivalent 1,2032 mg B)). BF_3-Berechnung: B: 15,95; F: 84,04 gefunden: B: 15,79; F: 83,25; 83,78.

In einigen Versuchen wurde Borfluorid verwandt, das nach W. Hellriegel (3) durch starkes Erhitzen eines Gemisches von 6 g Bortrioxyd und 8 g Kaliumborfluorid erhalten wurde. Das Gemisch befand sich hierbei in einem Platin-Fingertiegel, der in einem Quarzgefäß, das durch eine ein Gasableitungsrohr tragende, aufgeschliffene Kappe verschlossen war, mit einem Teclubrenner erhitzt wurde. Das so gewonnene Borfluorid war wegen der im Quarzgefäß vorgenommenen Entwicklung stets mit Siliciumtetrafluorid (dieses bildet sich bei den angewandten Temperaturen aus Borfluorid und Siliciumdioxyd) verunreinigt.

Der nach vollkommener Borfluoridabgabe im Fingertiegel befindliche Rückstand war, wie auch Hellriegel beschreibt, ein Glas,

*) Bei den in vorliegender Arbeit ausgeführten Fluorbestimmungen wurde die Analysensubstanz stets erst mit Natriumhydroxyd geschmolzen.

das in Wasser leicht löslich ist, ja, schon durch Liegenlassen an der Luft blind wird. Ersetzt man das Kaliumborfluorid bezw. das sich beim Schmelzen bildende Kaliumfluorid durch die Lithiumverbindung, so erhält man ebenfalls ein Glas, das nun weitaus weniger wasserlöslich ist, sich durch hohe Elastizität auszeichnet und sich mit gewöhnlichem Glas sowie mit Metallen verschmelzen läßt. Sein Brechungsexponent beträgt für das Glas der Zusammenhang:

$$LiF, 2\,B_2O_3 = 1{,}517 \pm 0{,}004.$$

Da an seiner Bildung nur Elemente mit niederer Ordnungszahl beteiligt sind, ist seine Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen dementsprechend gut. Es kann daher an Stelle von Lindemann-Glas für Röntgenuntersuchungen mit Vorteil benutzt werden. Die immer noch vorhandene, wenn auch geringe, Wasserlöslichkeit läßt sich durch kleine Zusätze von Fluoriden der zweiten bis vierten Gruppe des periodischen Systems weiter herabsetzen. Damit ändert sich natürlich auch seine Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen.

Gelegentlich wurde auch das sehr reine Borfluorid benutzt, das durch thermische Zersetzung aus dem Phenyldiazoniumborfluorid entsteht (4). Gleichzeitig sich bildendes Fluorbenzol wurde in einer auf —40° gekühlten Vorlage kondensiert.

Umsetzung von Borfluorid mit Bortrioxyd.

Bei den verschiedenen Versuchen, die zur Kenntnis der in Rede stehenden Reaktion angestellt wurden, verhielt sich Borfluorid der verschiedenen Darstellungsmethoden völlig gleichwertig. Anfangs wurde in einem Reaktionsrohr aus Glas gearbeitet. Wegen des erheblichen Angriffs von Borfluorid auf Glas bei höheren Temperaturen wurde aber in den weiteren Versuchen ein Rohr aus Platin von etwa 30 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser benutzt, in dem sich in einem Platinschiffchen das zur Umsetzung kommende Bortrioxyd befand. Die Erhitzung auf die Versuchstemperatur wurde mittels eines über das Reaktionsrohr geschobenen elektrisch beheizten Quarzrohres vorgenommen. Die Verbindung des Platinrohres mit dem Borfluoridentwicklungsapparat und dem Gasableitungsrohr erfolgte über eingeschliffene Ansatzstücke aus Glas, wobei als auch bei höherer Temperatur noch funktionierendes Dichtungsmittel für die Schliffe Platin-Glas eine Mischung aus Talcum mit wenig Vakuum-Hahnfett verwendet wurde. Den Abschluß der Apparatur bildete hier wie auch in den anderen Versuchsanordnungen eine Waschflache mit konzen-

trierter Schwefelsäure zur Aufnahme unverbrauchten Borfluorids und zur Verhinderung des Eindringens von Luftfeuchtigkeit.

Über 1,5 g geschmolzenes Bortrioxyd wurde (im Glasrohr) nacheinander bei 20°, 100°, 200° und 300° jeweils 1 Stunde lang Borfluorid geleitet. Der Bortrioxydverlust betrug nach jedesmaligem Überleiten 0,2 mg; 11,3 mg; 34,1 mg und 68,1 mg. Bei einem anderen Versuch (im Platinrohr) betrug die Gewichtsabnahme von anfänglich 1,470 g geschmolzenem Bortrioxyd, über das bei 200°, 300° und 400° je eine Stunde lang Borfluorid geleitet wurde, 0,130 g, 0,473 g bzw. 0,703 g.

Bortrioxyd, das durch Entwässern von Borsäure in einer Trockenpistole im Vakuum bei 200° in besonders reaktionsfähiger, fein verteilter Form erhalten wurde, zeigte nach einstündigem Überleiten von Borfluorid bei 20° keine Gewichtsänderung. Wurde aber die Behandlung mit dem gleichen Bortrioxyd bei 300° unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt, so verflüchtigte sich fast das gesamte Bortrioxyd (0,6774 g); der im Platinschiffchen verbliebene Rückstand (0,008 g) war schwarz und bestand aus in der Borsäure ursprünglich vorhandenen Verunreinigungen, die etwas Bortrioxyd eingeschlossen enthielten.

Zur Abscheidung der in der Kälte sich aus der flüchtigen Verbindung bildenden Zersetzungsprodukte diente eine etwa 10 cm lange, von Leitungswasser durchströmte Kühlkerze aus Glas, die in dem das Gasableitungsrohr tragenden Ansatzstück eingeschmolzen war und die noch in die beheizte Zone des Reaktionsrohres (aus Platin) ragte. Die eigentliche Abscheidung des Niederschlages erfolgte auf einem vorher gewogenen dünnen Reagensglas, das gerade auf die Kühlkerze paßte. Man konnte so den Niederschlag mit dem Reagensglas, auf dem er haftete, schnell in ein Wägegläschen bringen, ohne ihn durch Feuchtigkeitsaufnahme während dieser Operation und der Wägung in seiner Zusammensetzung zu ändern. Vor den eigentlichen Versuchen wurden Blindversuche ausgeführt, wobei man Borfluorid durch das erhitzte Reaktionsrohr, in dem sich aber kein Bortrioxyd befand, schickte und die Gewichtszunahme des Reagensglases auf der Kühlkerze feststellte. Die Gewichtszunahme betrug nur wenige mg und rührte offenbar von an Glas adsorbiertem Borfluorid her, wie das Rauchen des an die Luft gebrachten Reagensrohres anzeigte. Von dem im Borfluoridstrom verflüchtigten Bortrioxyd (0,6774 g, 0,3362 g, 0,1674 g, 0,2520 g) schied sich auf der Kühlkerze fast die Hälfte, mitunter auch etwas mehr, als farblose, Bortrioxyd und Borfluorid ent-

haltende Verbindung (0,4300 g, 0,1268 g, 0,0658 g, 0,1134 g) wieder ab.

Zur Analyse des an der Kühlkerze zur Abscheidung gekommenen Produktes (eine qualitative Probe ergab nur die Anwesenheit von Bor, Fluor und Sauerstoff) spülte man es von dem Reagensglas mit verdünnter Natronlauge herunter, füllte die erhaltene Lösung auf 100 ccm auf und verwandte aliquote Teile für Fluor- und Borbestimmung. Zur Borbestimmung wurde die entnommene Lösung vor der Destillation auf etwa 10 ccm eingeengt.

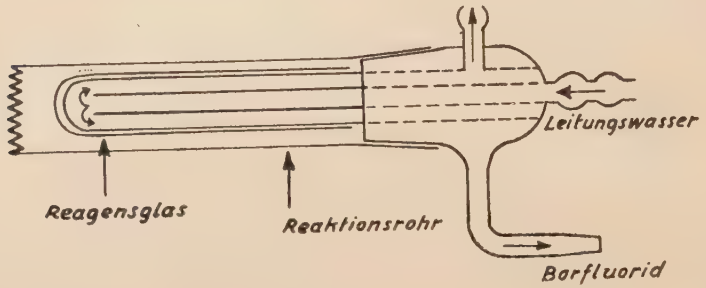


Abbildung 1.

0,1268 g Substanz: 0,0289 g CaF_2 (aus 50 ccm), 13,74 ccm Barytlauge (1 ccm äquivalent 1,1013 mg B) (aus 45 ccm). — Gef. B: 26,52, F: 22,2 entsprechend einer (aus den Fluorwerten berechneten) Zusammensetzung aus 73,6% B_2O_3 und 26,4% BF_3.

0,1792 g Substanz: 0,0358 g CaF_2 (aus 50 ccm), 10,85 ccm Barytlauge (1 ccm äquivalent 1,1013 mg B) (aus 25 ccm).

Gef. B: 26,67, F: 19,45, entsprechend einer Zusammensetzung aus 76,9% B_2O_3 und 23,1% BF_3.

0,1402 g Substanz: 0,0410 g CaF_2 (aus 50 ccm), 9,41 ccm Barytlauge (1 ccm äquivalent 1,1013 mg B) (aus 30 ccm).

Gef. B 24,64, F: 28,46 entsprechend einer Zusammensetzung aus 66,1% B_2O_3 und 33,9% BF_3.

Um von der Substanz ohne Feuchtigkeitsaufnahme ein Röntgendiagramm aufnehmen zu können, wurde an das über die Kühlkerze geschobene Reagensglas ein dünner Glasstab angeschmolzen, der nach beendeter Reaktion sofort abgebrochen und mit der fest auf ihm haftenden Substanz in ein Markröhrchen eingebracht und dort eingeschmolzen wurde. Eine Röntgenaufnahme ergab keine Linien. Ließ man dagegen das Glasstäbchen mit der Substanz vor dem Einschmelzen nur kurze Zeit an der Luft liegen, so traten im Diagramm zwei

Linien auf, die sich bei einem Vergleich als identisch mit Linien der Metaborsäure erwiesen.

Zersetzung des Bortrioxyd und Borfluorid enthaltenden Produktes zu Bortrioxyd: Die Substanz wurde samt dem Reagensglas, auf dem sie sich abgeschieden hatte, in eine elektrisch beheizte Trockenpistole, in der als Absorptionsmittel von außen gekühlte konzentrierte Schwefelsäure verwendet wurde, gebracht und darin $2^1/_2$ Stunden im Vakuum auf 300° erhitzt. Dabei entwich Borfluorid; mit ihm ging auch eine geringe Menge Bortrioxyd flüchtig und schied sich an den kalten Stellen hinter dem elektrischen Heizrohr wieder in Form der Borfluorid enthaltenden Verbindung als hauchdünner Belag ab, während die Substanz auf dem Reagensglas sich aufblähte und faserige Struktur annahm. Nach Beendigung des Versuches wurde der Rückstand (0,1016 g) von dem Reagensglas heruntergespült und die erhaltene Lösung auf 100 ccm aufgefüllt. 20 ccm davon verbrauchten zur Titration 5,87 ccm Barytlauge (1 ccm äquivalent 1,1013 mg B). Gef. B 31,81. B_2O_3. Ber. 31,07. Fluor ließ sich in der bei 300° behandelten Substanz nicht mehr nachweisen.

Wurde das Bortrioxyd und Borfluorid enthaltende Produkt (0,4300 g) in der Trockenpistole in der gleichen Weise, aber bei gewöhnlicher Temperatur 90 Minuten lang unter Vakuum belassen, so konnte keine Gewichtsabnahme, also kein Entweichen von Borfluorid festgestellt werden.

Die bei der Umsetzung von Bortrioxyd mit Borfluorid beobachteten Volumenverhältnisse:

Die dazu benutzte Apparatur (vergl. Abbildung) bestand aus dem Reaktionsgefäß I, der Borfluorid-Entwicklungsapparatur II mit der Waschflasche III, die zur Aufnahme nicht verwandten Borfluorids mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt war, dem MacLeod-Manometer IV, der Gasbürette V und dem Anschluß an die Hochvakuumpumpe VI. Die Teile waren untereinander entweder verschmolzen oder mit Schliffen zusammengesetzt, die mit Ramsayfett „R" geschmiert und weiter durch Siegellack abgedichtet waren. Die Umsetzung wurde bei Temperaturen von 259° (siedender Diphenyläther) *) und 340° (siedendes Phenanthren) vorgenommen. Da das bei diesen Temperaturen in Frage kommende Jenaer Glas wegen seines Gehalts an Bortrioxyd mit Borfluorid merklich reagierte, mußte als Material für das Reaktionsgefäß I Quarz verwendet werden, der bei den genannten Temperaturen von Borfluorid nicht feststellbar an-

*) Die Literaturangaben über den Siedepunkt des Diphenyläthers weichen etwas von einander ab; sie wurden hier nicht nachgeprüft.

gegriffen wird. Das Reaktionsgefäß bestand aus dem unten kolbenförmig erweiterten Rohr A — Durchmesser des Mittelstückes 0,8 cm — von etwa 120 ccm Inhalt, das oben eine eingeschliffene Birne B zur Aufnahme des Bortrioxyds besaß. Durch Drehen der Birne nach oben konnte die darin befindliche Substanz während des Versuchs zur Umsetzung in das Reaktionsgefäß gebracht werden. Um das eingewogene Bortrioxyd quantitativ in das Reaktionsgefäß befördern zu

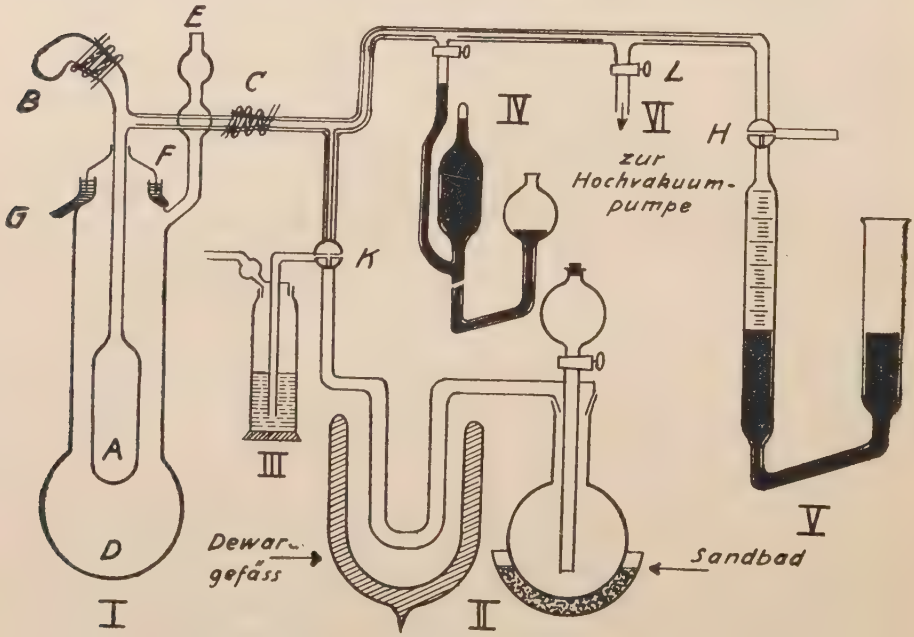


Abbildung 2.

können, wurde es in fest haftender Form auf ein längliches Geflecht aus Platindraht gebracht. Zu diesem Zwecke wurde eine konzentrierte Borsäurelösung auf dem vorher gewogenen Platingeflecht zum Verdunsten gebracht und die dann anhaftende feste Borsäure im Vakuum bei 200° zu Bortrioxyd bis zur Gewichtskonstanz entwässert. Bei C befand sich ein seitlicher Ansatz aus Kapillarrohr, der das Gefäß mit den übrigen Teilen der Apparatur verband. Zum Einlaß und Absperren dienten einfache und Dreiwegehähne, als Sperrflüssigkeit in der Gasbürette wurde Quecksilber verwendet. Zur Konstanthaltung der Temperatur im Reaktionsgefäß wurde in dem Kolben D aus Jenaer Glas reines Diphenyloxyd bezw. Phenanthren zum Sieden

erhitzt. E war ein Luftkühler, F ein Verschluß, in dem als Sperrflüssigkeit Lipowitzsches Metall verwendet wurde. Um ein Platzen beim Erstarren des Metalles zu vermeiden, mußte das warme, flüssige Metall zuvor bei G abgelassen werden. Das Siedegefäß war zur Wärmeisolierung mit Asbestschnur umwickelt und gegen weitere Wärmeabstrahlung durch Asbestpappe abgedeckt. Da die Schliffe der Birne B und bei C während des Versuches warm wurden, so wurden sie, um einen Angriff von Borfluorid auf das Dichtungsmittel möglichst herabzusetzen, durch von Kühlwasser durchflossene Bleirohrschlangen gekühlt. Sämtliche Teile der Apparatur wurden im Verlaufe des Versuchs auf konstanter Temperatur gehalten.

Die Durchführung des Versuchs gestaltete sich folgendermaßen: Nachdem Konstanz der Versuchstemperatur im Reaktionsgefäß erreicht worden war, wurde auf etwa 0,03 mm Hg evakuiert. Die Verbindungshähne H der ganz mit Quecksilber gefüllten Gasbürette V und K der Borfluoridentwicklungsapparatur II waren dabei geschlossen. Nach Abschalten der Hochvakuumpumpe durch Schließen des Hahnes L wurden darauf die Apparatur und zur Hälfte auch die nunmehr angeschlossene Gasbürette mit luftfreiem, reinem Borfluorid bis auf Atmosphärendruck (gleiche Höhe der Hg-Säule in Bürette und Niveaurohr) gefüllt, was durch Umstellen des Hahnes K geschah. Dann erst wurde das Mac-Leod-Manometer IV von der übrigen Apparatur abgeschaltet. In der ersten Stunde trat, wohl wegen einer gewissen Reaktion des Borfluorids mit dem Fett der Schliffe und Hähne, eine kleine Volumenabnahme (ungefähr 2—3 ccm) ein, auch in der zweiten und mitunter noch in der dritten erfolgte eine weitere, doch wesentlich geringere Abnahme, dann aber blieb das Volumen über mehrere Stunden praktisch konstant, wie in besonderen Blindversuchen festgestellt wurde. Nach Einstellung auf Volumenkonstanz wurde durch Drehen der Birne B das Drahtgeflecht mit dem Bortrioxyd in die Erweiterung des Reaktionsgefäßes A fallen gelassen. Eine Volumenabnahme erfolgte hierbei nicht, und auch während der Verflüchtigung des gesamten Bortrioxydes (bis auf die darin enthaltenen, geringfügigen Verunreinigungen) blieb das Volumen konstant. Erst dann trat eine langsame Abnahme ein, die ihre Ursache in der Diffusion des Boroxyfluorids zu den oberen kalten Teilen des Reaktionsrohres und der dort stattfindenden Zersetzung hat. Tatsächlich konnte an der Innenseite des gekühlten Schliffes der Birne B nach Beendigung des Versuches eine geringe Abscheidung des farblosen Zersetzungsproduktes beobachtet werden.

Es wurden folgende Versuche durchgeführt:

Versuch 1 bei 259° mit 11,2 mg Bortrioxyd

Zeit in Minuten	Ablesung an der Bürette in ccm	
0	12,9	
30	11,1	
60	10,5	
120	10,3	
150	9,9	
165	10,0	
180	10,1	
225	10,1	Beginn der Reaktion
240	10,1	mit B_2O_3
285	10,1	
315	10,0	Ende der Reaktion
330	10,0	
360	9,2	

Versuch 2 bei 259° mit 18,5 mg B_2O_3

Zeit in Minuten	Ablesung an der Bürette in ccm	
0	13,5	
30	11,9	
60	11,3	
120	10,9	
180	10,5	
195	10,4	
210	10,4	
225	10,4	
240	10,4/10,1 *)	Beginn der
270	10,1	Reaktion
300	10,1	
330	10,1	Ende der Reaktion
360	9,9	

Versuch 3 bei 259° mit 13,0 mg B_2O_3

Zeit in Minuten	Ablesung an der Bürette in ccm	
0	12,0	
30	9,2	
60	9,1	
120	8,6	
135	8,6	
165	8,6	
180	8,5/8,2 *)	Anfang der
210	8,2	Reaktion
240	8,1	
255	8,1	
270	8,0	
300	8,1	Reaktion beendet
360	7,5	

*) Die kleine Volumenänderung stellt sich innerhalb ganz kurzer Zeit

Versuch 1 bei 340° mit 12,0 mg B_2O_3

Zeit in Minuten	Ablesung an der Bürette in ccm	
0	11,0	
30	9,5	
60	8,7	
120	8,9	
150	8,4	
180	8,4	
210	8,2	
240	8,2	Beginn der Reaktion
255	8,2	
270	8,2	
300	8,2	
330	8,1	Ende der Reaktion
345	8,1	
360	7,5	

Versuch 2 bei 340° mit 13,3 mg B_2O_3

Zeit in Minuten	Ablesung an der Bürette in ccm	
0	10,8	) Temperaturschwan-
30	10,9	) kung im Reak-
60	10,9	) tionsgefäß
120	10,5	
150	10,6	
210	9,9	
240	10,0	
255	9,9/9,5 *)	Anf. d. Reaktion
270	9,5	
285	9,5	
315	9,6	Reaktion beendet
345	9,6	
360	9,4	

Umsetzung von Borfluorid mit Aluminiumoxyd.

Zur Anwendung kam gepulverter Korund, der zuvor 3 Stunden bei 1205° im elektrischen Ofen ausgeglüht wurde. Man ließ dann eine Stunde bei 450° Borfluorid einwirken.

0,4879 g Al_2O_3 ergaben 0,6608 g eines Gemisches von Aluminiumfluorid und -oxyd (berechnet für reines AlF_3: 0,8038 g). In einem anderen Versuch bildeten 0,1585 g Al_2O_3 0,1937 g des Gemisches (berechnet für AlF_3: 0,2612 g). Im letzten Falle wurde das Platinschiffchen mit dem Reaktionsprodukt 10 Minuten mit einem Teclubrenner

ein und ist, wie aus Blindversuchen gefolgert wurde, durch die Änderung der Temperaturverhältnisse (Strahlung usw.) nach Drehen der Birne bedingt.

*) siehe Fußnote S. 20.

an der Luft erhitzt; der Rückstand wog 0,1588 g. Aluminiumoxyd war also wieder quantitativ zurückerhalten worden. Debyeogramme der Umsetzungsprodukte von Aluminiumoxyd mit Borfluorid zeigten die Linien von Aluminiumfluorid und Korund.

Umsetzung von Bortrioxyd mit Aluminiumfluorid.

Umgekehrt gelingt es, aus einem Gemisch von Aluminiumfluorid und Bortrioxyd dieses vollständig in Borfluorid überzuführen. Man muß dabei sorgfältig Feuchtigkeit ausschließen, weil Aluminiumfluorid bei höheren Temperaturen mit Wasser sofort hydrolysiert. Deshalb wurden die Umsetzungen anfangs im Quarz-, später im Platinrohr in einem absolut trockenen Stickstoffstrom vorgenommen. Bei den Gleichung: $2\,AlF_3 + B_2O_3 = Al_2O_3 + 2\,BF_3$ entsprechenden Mengen von Aluminiumfluorid und Bortrioxyd enthielt das Reaktionsprodukt wegen der durch den geringen Wassergehalt des Bortrioxydes bedingten Hydrolyse von Aluminiumfluorid jedoch stets Bor, das wohl, wie im theoretischen Teil ausgeführt, als Aluminiumborat vorliegt. Röntgenaufnahmen ergaben ein außerordentlich linienreiches Diagramm, das auf einen sehr komplizierten Bau schließen läßt. Einstündiges Glühen des Reaktionsproduktes bei 1200° im elektrischen Ofen erbrachte keine Veränderung der Interferenzen.

Verwendet wurde reines Aluminiumfluorid von Schering, das nach Analyse ungefähr 10% Aluminiumoxyd und 2—3% Wasser enthielt.

0,2152 bzw. 0,1594 g eines Gemisches aus 2 Mol. Aluminiumfluorid und 1 Mol. Bortrioxyd wurden ungefähr $2^1/_2$ Stunden bei Temperaturen bis zu 800° behandelt. Die entstandenen Substanzen (0,1126 g bzw. 0,0864 g) enthielten kein Fluor mehr und zeigten nach dem Glühen an der Luft keine weitere Gewichtsveränderung. Sie wurden mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Aus der wässrigen Lösung wurde Aluminium mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert und zu Aluminiumoxyd verglüht. Die Analysen zeigten, daß die aufgeschlossenen Substanzen nicht reines Alumniumoxyd waren. Im ersten Fall wurden 0,0973 g, im zweiten 0,0696 g Substanz aufgeschlossen und 0,0833 g bzw. 0,0602 g Al_2O_3 gefunden.

Um Bortrioxyd vollkommen umzusetzen, muß ein Überschuß an Aluminiumfluorid angewendet werden. Es wurde unter gleichen Bedingungen wie oben ein Gemisch von 3 Mol. AlF_3 mit 1 Mol. B_2O_3 bei 800° behandelt. Dabei kam ein ganz reines, wasser- und oxydfreies Aluminiumfluorid, das nach Angabe von W. Biltz u. E. Rahlfs (22)

durch thermische Zersetzung von Ammoniumkryolith, $(NH_4)_3\,AlF_6$, hergestellt wurde, zur Anwendung.

0,2057 g des Gemisches nahmen 0,0587 g ab und zeigten bei weiterem Erhitzen keine Borfluoridentwicklung mehr. Bor war im Produkt nicht nachzuweisen. Erst beim Glühen an der Luft trat ein neuer Gewichtsverlust von 0,0502 g ein. Das Gewicht des verbliebenen Rückstandes entsprach dem ursprünglich in der Mischung enthaltenen Aluminiumfluorid. Der Glührückstand bestand ausweislich dem Röntgendiagramm aus reinem Al_2O_3 (Korund).

Umsetzung von Borfluorid mit Kieselsäure und Silikaten.

Freie und gebundene Kieselsäure werden durch Borfluorid bei höheren Temperaturen als Siliciumtetrafluorid verflüchtigt.

Die Reaktionen wurden im Platinschiffchen im Platinrohr ausgeführt. 0,1105 g Quarzpulver hinterließen nach einstündiger Behandlung bei 450° 2,2 mg Rückstand, in dem CaF_2 und Fe_2O_3 identifiziert werden konnten.

Wie Siliciumdioxyd verflüchtigt sich, wenn auch langsam, Titandioxyd unter Bildung von Titantetrafluorid bei 450° im Borfluoridstrom nach der Gleichung:

$$3\,TiO_2 + 6\,BF_3 = 3\,TiF_4 + 2\,(BOF)_3.$$

Bei einstündiger Behandlung mit Borfluorid erlitten 0,0968 g Titandioxyd einen Gewichtsverlust von 0,013 g; das hierbei gebildete Titantetrafluorid schied sich zusammen mit dem Zersetzungsprodukt des Boroxyfluorids auf der Kühlkerze ab. In dem Niederschlag konnte in üblicher Weise Titan mittels Wasserstoffsuperoxyds nachgewiesen werden.

0,170 g gepulverter und vorher geglühter Enstatit, $MgSiO_3$, ergaben nach einstündiger Behandlung bei 450° 0,1076 g Magnesiumfluorid, das durch seine Reaktionen nachgewiesen wurde. Bei theoretischer Zusammensetzung des benutzten Enstatits wären 0,1056 g MgF_2 zu erwarten. Eisen war hier wie auch in den übrigen untersuchten Mineralien stets als geringe Verunreinigung enthalten.

Wollastonit, $CaSiO_3$, wurde im Achatmörser gepulvert, dann zwei Stunden bei 900° geglüht. 0,1345 g so behandelter Wollastonit bildeten im Borfluoridstrom bei 450° nach einer Stunde 0,0912 g CaF_2 (berechnet für quantitative Umsetzung 0,0904 g CaF_2).

0,347 g Sillimanit, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ in gleicher Weise behandelt, hinterließen 0,3495 g AlF_3 an Stelle einer berechneten Menge von 0,3597 g.

0,145 g bei 700° entwässerter Ton der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ ergaben in nahezu quantitativem Umsatz 0,111 g reines AlF_3 (ber. 0,1097 g).

Gepulverter Kalifeldspat wurde, wie beschrieben, mit Borfluorid behandelt. Man gewinnt ein Produkt, das beim Erhitzen über 500° Borfluorid abgibt, wie durch Flammenfärbung nachgewiesen werden konnte. 0,214 g ergaben 0,1483 g Substanz (ber. für vollständigen Übergang in AlF_3 und KBF_4 0,1616 g). Das Umsetzungsprodukt wurde deshalb als ein Gemisch von AlF_3, KBF_4 und KF angesehen. Der Rückstand des über 500° erhitzten Reaktionsproduktes enthielt nach vollständiger Borfluoridabgabe Kalium, Aluminium und Fluor, aber kein Bor. Ein Debyeogramm zeigte Linien, die weder dem Feldspat, noch Aluminiumfluorid noch Kaliumborfluorid zuzuordnen waren. Es wurde geschlossen, daß es sich bei dem geglühten Umsetzungsprodukt um Kaliumaluminiumfluorid, $KAlF_4$, handelt.

Analog der Umsetzung von Borfluorid mit Kalifeldspat gaben 0,1838 g Oligoklas bei Behandlung in gleicher Weise 0,1248 g eines Gemisches von AlF_3, $NaBF_4$, (bzw. NaF) und CaF_2.

0,1392 g Muscovit: 0,1252 g eines Gemisches von AlF_3 und KBF_4 (bzw. KF). Auch hier wurden im geglühten Rückstand neben Eisen als Verunreinigung nur Kalium, Aluminium und Fluor gefunden.

0,3001 g Eisenoxyd aus Oxalat zeigten unter den gleichen Bedingungen eine Gewichtsvermehrung von 0,0034 g.

Ein geglühter Ton der ungefähren Zusammensetzung 32% Al_2O_3, 60% SiO_2, 3% TiO_2, 3% Fe_2O_3 wurde in der gleichen Weise behandelt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war. Der Rückstand wurde zur Herauslösung des Eisens mehrmals mit heißer konzentrierter Salzsäure ausgezogen und das verbliebene Aluminiumfluorid an der Luft dann zu Al_2O_3 verglüht.

Aus 0,2186 g des vorher geglühten und gepulverten Tones wurden 0,0668 g Al_2O_3 erhalten. Ein Kaliumbisulfataufschluß des schließlich erhaltenen Oxyds zeigte nur die Gegenwart von Spuren Titan und Eisen. Die Ausbeute ist gut, weil nach der Zusammensetzung 0,0699 g Aluminiumoxyd erwartet werden konnten.

Umsetzung von Borfluorid mit Kaliummetaborat.

Kaliummetaborat wurde durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Kaliumkarbonat und Bortrioxyd vor dem Gebläse hergestellt und vor der Anwendung im Achatmörser fein gepulvert. Die Reaktionstemperatur betrug 450°, die Dauer des Überleitens von Bor-

fluorid 75 Minuten. Bei Verwendung der Kühlkerze schied sich auf ihr die aus Boroxyfluorid entstehende feste Verbindung ab.

0,1843 g KBO_2. Gef. 0,2825 g KBF_4. Ber. 0,2833 g KBF_4.

0,2391 g Substanz: 0,1638 g K_2SO_4. KBF_4. Ber. K 31,05. Gef. K 30,74.

Eine Debye-Scherrer-Aufnahme des erhaltenen Kaliumborfluorids stimmte mit einer Vergleichsaufnahme von Kaliumfluorborat anderer Darstellung (natürlich der Modifikation, die man oberhalb des Umwandlungspunktes 276—280° erhält) überein.

Umsetzung von Borfluorid mit Kaliumkarbonat.

Über feingepulvertes wasserfreies Kaliumkarbonat wurde bei 450° eine Stunde lang Borfluorid geleitet.

0,1958 g K_2CO_3. Gef. 0,3582 g KBF_4. Ber. 0,3568 g KBF_4.

0,3062 g Substanz: 0,2101 K_2SO_4. KBF_4. Ber. K 31,05. Gef. K 30,79.

Umsetzung von Borfluorid mit Kaliumnitrat.

Da die Umsetzung von Kaliumnitrat bei höherer Temperatur zu lebhaft unter Verspritzen von Substanz verläuft, wurde das gepulverte Nitrat mit Borfluorid zunächst eine Stunde lang bei 220° und dann noch eine weitere Stunde bei 350° behandelt.

0,1231 g KNO_3. Gewichtszunahme bei 220° 0,084 g und bei 350° noch 0,0024 g. Gef. 0,1539 g KBF_4. Ber. 0,1533 g KBF_4.

0,1500 g Substanz: 0,1036 g K_2SO_4.
KBF_4 Ber. K 31,05. Gef. K 30,99.

Umsetzung von Borfluorid mit Calciumkarbonat und Magnesiumkarbonat.

Glatte Reaktion mit Calciumkarbonat trat nur bei dessen Verwendung in fein verteilter Form ein, wie es z. B. in dem nach Lawrence-Smith zur Silikatanalyse gebrauchten Präparat vorliegt. Die Reaktionstemperatur betrug 450°, die Dauer $1^1/_4$ Stunden. Das Reaktionsprodukt bestand aus reinem Calciumfluorid.

0,1177 g $CaCO_3$. Gef. 0,0926 g CaF_2. Ber. 0,0919 g CaF_2.

0,0919 g Substanz: 0,1598 g $CaSO_4$. CaF_2. Ber. Ca 51,31. Gef. Ca 51,18.

Magnesiumkarbonat kam als fein gepulverter Magnesit zur Verwendung. Nach einstündiger Reaktionsdauer bei 450° war die Umsetzung zu 79% vor sich gegangen; das erhaltene Produkt enthielt

daher neben Magnesiumfluorid noch etwas Karbonat, zeigte aber sonst alle Reaktionen von Magnesiumfluorid. Bor war darin nicht nachzuweisen. 0,1037 g $MgCO_3$. Gewichtsabnahme: Gef. 0,0214 g. Ber. 0,0271 g.

Umsetzung von Borfluorid mit Calciumoxyd und Magnesiumoxyd.

Calciumoxyd reagierte sehr träge mit Borfluorid, am besten noch ein durch zweistündiges Glühen von Calciumkarbonat (nach Lawrence-Smith) bei 1000° erhaltenes Präparat. 0,1481 g zeigten bei 450° nach $1^1/_4$-stündiger Einwirkungsdauer von Borfluorid eine Gewichtszunahme von 0,0101 g, statt der für den vollständigen Übergang in Fluorid berechneten von 0,0582 g. Es war also nur eine 17%ige Umwandlung eingetreten.

Magnesiumoxyd wurde durch $2^1/_2$-stündiges Glühen von Magnesit bei 1000° hergestellt und eine Stunde lang bei 450° mit Borfluorid behandelt, wobei sich rund 85% zu Magnesiumfluorid umsetzten.

0,1188 g MgO Gewichtszunahme: Gef. 0,0550 g. Ber. 0,0648 g.

Das Produkt war ausweislich seiner Reaktionen ein aus Oxyd und hauptsächlich aus Fluorid bestehendes Gemisch, in dem Bor nicht nachgewiesen werden konnte.

Umsetzung von Borfluorid mit Lithiumkarbonat.

0,0961 g Li_2CO_3 wurden mit Borfluorid eine Stunde lang bei 300° behandelt. Es entstanden 0,2231 g eines geschmolzenen Produktes, das aus 96,2% $LiBF_4$ und 3,8% LiF bestand; denn 0,2108 g dieses Produktes verloren beim Glühen 0,1467 g BF_3 und hinterließen 0,0641 g LiF.

0,0641 g Substanz: 0,1356 g Li_2SO_4. LiF Ber. Li 26,75. Gef. Li 26,71.

Umsetzung von Borfluorid mit Phosphorpentoxyd.

Über 0,9217 g Phosphorpentoxyd wurden bei Zimmertemperatur eine Stunde lang Borfluorid geleitet. Die Substanz hatte nur einige mg zugenommen, was durch Wasseraufnahme während des Einbringens und Herausholens aus dem Reaktionsrohr bewirkt worden war. Sonst war keine Reaktion eingetreten. Auch bei höheren Temperaturen fand eine Einwirkung nicht statt. Phorsphorpentoxyd begann lediglich schon bei 200° im Gasstrom zu sublimieren. Ein ziemlich schneller Borfluoridstrom führte während einer Stunde 0,0067 g P_2O_5

zur Kühlkerze. Ein Luftstrom gleicher Geschwindigkeit bewirkte bei derselben Temperatur die Subimation von 0,007 g P_2O_5.

Umsetzung von Borfluorid mit Jodpentoxyd.

Über Jodpentoxyd wurde bei langsam steigenden Temperaturen von 20° bis zur Zersetzungstemperatur des Oxydes Borfluorid geleitet. Eine Reaktion trat nicht ein.

Umsetzung von Borfluorid mit Jod.

Auch bei elementarem Jod im Quarzschiffchen, das wie das Jodpentoxyd behandelt wurde, war keine Veränderung festzustellen. Ebenfalls negativ verlief der Versuch, beim Einleiten von Borfluorid in eine Lösung von Jod in Chloroform.

Umsetzung von Borfluorid mit Phosphortrichlorid.

Läßt man in der Kälte (unterhalb von —12°) auf Phosphortrichlorid Borfluorid einwirken, so scheidet sich ein in Nadeln kristallisierender Stoff aus, der sich bei —6° bereits wieder in seine Komponenten zu zersetzen beginnt. An die Luft gebracht, entwickelt er Borfluorid und hinterläßt Phosphortrichlorid, wie aus dem Siedepunkt des Rückstandes zu schließen ist. Da dem Stoff stets etwas Phosphortrichlorid anhaftete, so wurde er zur Gewinnung eines analysenreinen Präparates durch Einleiten von Borfluorid in eine Lösung von Phosphortrichlorid in Petroläther hergestellt. Die so erhaltene Substanz wurde dann zur Analyse sofort durch 20%ige Natronlauge hydrolysiert.

Um diese Reaktionen möglichst exakt durchführen zu können, bediente man sich einer besonderen Apparatur. Diese (Abb. 3) bestand aus dem Gefäß I, in dem die Substanz durch Einleiten von Borfluorid in eine Lösung von Phosphortrichlorid in Petroläther hergestellt wurde, und dem Hydrolysiergefäß II, das mit Gefäß I durch Normalschliff verbunden war. Das Gefäß II besaß die eingeschmolzene Siebplatte S und den Tropftrichter T. Beide Gefäße I und II waren mit Kühlmänteln K umgeben, um sie durch Kühlung mit Aceton — feste Kohlensäure auf die für die Durchführung der Operation nötige Temperatur zu bringen. III war eine Saugflasche, die mit II durch Schliff verbunden war. Bei V war die Borfluorid-Entwicklungsapparatur angeschlossen. A war eine Vorrichtung zum Ablassen des Kühlbades, G ein Glasstopfen mit Normalschliff.

Die Herstellung der Anlagerungsverbindung und ihre quantita-

tive Bestimmung gestaltete sich folgendermaßen: Das Hydrolysiergefäß II wurde zunächst, nachdem es mit dem Glasstopfen G geschlossen und der Tropftrichter mit 20%iger Natronlauge gefüllt war, gewogen. Im Gefäß I befand sich die Lösung von Phosphortrichlorid in Petroläther; der Hahn H_1 war geschlossen, der Kühlmantel mit dem Kältegemisch gefüllt. Nachdem nun soviel Borfluorid durch I geleitet worden war, daß sich eine genügende Menge

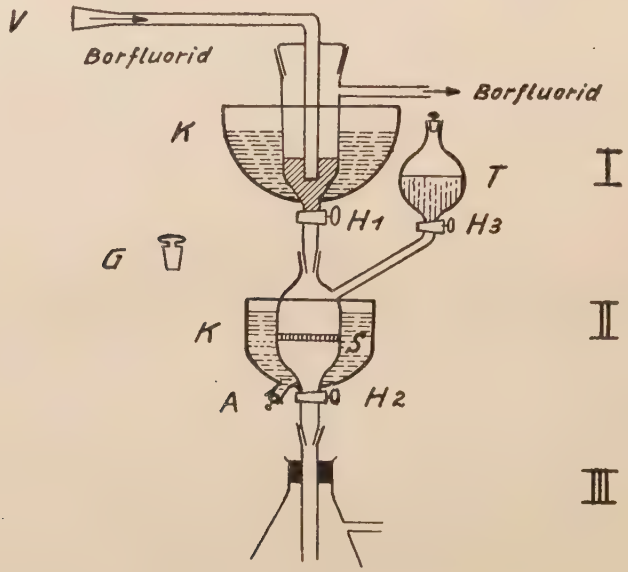


Abbildung 3.

der Anlagerungsverbindung gebildet hatte, wurde die Verbindung V mit der Borfluoridentwicklungsapparatur gelöst und das Umsetzungsprodukt nach Öffnen des Hahnes H_1 in das Gefäß II gesaugt. Auch dessen Kühlmantel war mit dem Kältegemisch Aceton — feste Kohlensäure gefüllt. Um anhaftendes Borfluorid und Phosphortrichlorid zu entfernen, wurde noch mehrere Male mit auf —60° vorgekühltem Petroläther nachgewaschen und schließlich trockene, auf die gleiche Temperatur (durch Durchleiten durch ein im Kühlbad Aceton — feste Kohlensäure stehendes Schlangenrohr gebrachte) Luft durchgesaugt. Darauf wurde das Gefäß I von II entfernt, II mit dem Glasstopfen G verschlossen, evakuiert und nach Schließen des Hahnes H_2 die im Tropftrichter befindliche Natronlauge eingelassen. Danach wurde das Kühlbad bei A abgelassen. Die alkalische Reaktions-

flüssigkeit, die die Zersetzungsprodukte der Phosphortrichlorid-Borfluorid-Additionsverbindung enthielt, wurde, nachdem das Hydrolysiergefäß II auf Zimmertemperatur gebracht und zurückgewogen und damit die Menge der gebildeten Verbindung ermittelt worden war, in einen Kolben gespült und zur Analyse auf 100 ccm aufgefüllt.

Chlor wurde als Silberchlorid bestimmt, Bor nach Destillation mit Barytlauge titiert. Die Phosphorbestimmung als Phosphormolybdänsäure in Gegenwart von Fluor wurde mit der dreifachen Menge des unter normalen Bedingungen nötigen Ammonmolybdates ausgeführt (23).

Zur Fluorbestimmung wurde die Analysenlösung bei schwach alkalischer Reaktion ungefähr 10 Minuten zum Sieden erhitzt, dann bis zum Umschlagspunkt von Phenolphthalein neutralisiert und Salzsäure und Phosphorsäure mit Silbernitrat gefällt. Da bei dieser Fällung Säure frei wird, müssen, um die Lösung stets neutral zu halten, einige Tropfen Natronlauge zugegeben werden. Überschüssiges Silber wird mit Natriumchlorid gefällt und danach die Fluor-Bestimmung, wie bereits beschrieben, ausgeführt.

0,4426 g Substanz auf 100 ccm aufgefüllt:

0,0922 g AgCl (aus 10 ccm).

Zur Borbestimmung wurden 4,66 ccm Barytlauge verbraucht (1 ccm äquivalent 1,1218 mg B) (aus 25 ccm).

1,2489 g Phosphormolybdänsäure mit 1,04% P (aus 20 ccm).

0,1088 g CaF_2 (aus 45 ccm).

$PCl_3 \cdot BF_3$ Ber. Cl 51,84; P 15,12; B 5,27; F 27,78.

Gef. Cl 51,54; P 14,67; B 4,72; F 26,6.

Am Schlusse der Arbeit möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Paul Baumgarten, für die Überlassung des Themas, für das große Interesse und die vielfachen Anregungen aufrichtigen Dank sagen.

Schrifttum.

(1) *O. Ruff:* Z. anorg. u. allgem. Chem. 206, 59 (1932).
(2) *Schiff:* A. Suppl. 5, 172 (1867).
(3) *W. Hellriegel:* B. 70. I. 689 (1937).
(4) *G. Balz u. G. Schiemann:* B. 60. I. 1186 (1927).
(5) *E. Tiede, A. Ragosz:* B. 56. I. 656 (1923).
(6) *E. Tiede:* B. 55. I. 588 (1922).
(7) *P. Baumgarten:* B. 70. 2500 (1937); B. 71, 2606 (1938).
(8) *A. Stock u. E. Pohland:* B. 59, 2215 (1926).
A. Stock, E. Wiberg und H. Martini: B. 63, 2927 (1930).
(9) *L. Schuch:* Ann. 126, 109 (1863).
P. Hautefueille: Ann. Chim. Phys. (4), 4, 154 (1865).
D. H. Child: 8th Intern. Congr. appl. Chem. 2, 73 (1912).
(10) *C. Brosset:* Z. anorg. u. allgem. Chem. 239, 301 (1938).
(11) *P. Baumgarten, K. Brandenburg:* B. 72, 555 (1939).
(12) *W. Traube:* B. 46, 2513 (1913).
(13) *P. Baumgarten:* B. 67, 1103 (1934).
P. Baumgarten, E. Thilo: B. 71, 2596 (1938).
(14) *G. N. Lewis:* Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle. 1927, S. 102.
(15) *P. Baumgarten, H. Hennig:* B. 72, 1743 (1939).
(16) *R. Weber:* B. 20, 86 (1887).
(17) *R. Weber:* B. 20, 87 (1887).
Chrétien: Cr. 123, 814 (1896).
(18) *R. Weber:* J. pr. Ch. (2) 25, 224 (1882).
(19) *E. Wiberg:* Z. anorg. u. allgem. Chem. 213, 94 (1933); Z. anorg. u. allgem. Chem. 225, 270 (1935).
(20) *Pflaum u. Wenzke:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 4, 392 (1932).
(21) *Wherry u. Chapin:* Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 1691 (1908).
(22) *W. Biltz u. E. Rahlfs:* Z. anorg. u. allgem. Chem. 166, 370 (1927).
(23) *W. Lange:* B. 62, 800 (1929).

Lebenslauf.

Am 28. März 1915 bin ich als Sohn des Kaufmannes Franz Bruns und seiner Ehefrau Elsbeth, geb. Rindt, in Berlin-Pankow geboren. Vom sechsten Lebensjahr an besuchte ich $3^1/_2$ Jahre die Volksschule, dann die Oberrealschule Pankow und zwei Jahre die Andreas-Oberrealschule in Hildesheim. Ostern 1934 bestand ich in Pankow die Reifeprüfung und wurde im Mai 1934 an der Berliner Universität immatrikuliert, an der ich das erste Verbandsexamen ablegte. Mein weiteres Studium bis zum zweiten Verbandsexamen erfolgte an der Albert-Ludwig-Universität in Freiburg.

Die Dissertation fertigte ich im Chemischen Institut der Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. P. Baumgarten an.